Zur Kenntnis der kristallinisch-flüssigen Cholesterinverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

E. Däumer

aus **Lüdenscheid (Westfalen).**

Halle (Saale).
Buchdruckerei Hohmann
1912.

Referent: Prof. Dr. Vorländer.

Meiner Mutter
und dem Andenken meines Vaters!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil . . . . . 7—18

B. Experimenteller Teil . . . . . 19—57

I. Darstellung von Estern des Cholesterins mit anorganischen Säuren:

1. Versuche zur Darstellung des Cholesterylbromids . . . . . 19—20
2. Cholesterinsulfit 20
3. Cholesterinnitrat . . . . . 21—22
4. Nitrosocholesterin . . . . . 22—23

II. Darstellung von Estern des Cholesterins mit organischen Säuren:

1. Cholesterinkohlensäureester . . . . . 24—37
2. Phenylessigsäurecholesterinester u. Diphenylessigsäurecholesterinester . . . . . 37—38
3. Cholesterinurethan und Cholesterinphenylurethan . . . . . 38—41

III. Cholesterinphenylamin und Derivate:

1. Nitrosocholesterinanilin . . . . . 42—43
2. Cholesterinmonomethylanilin . . . . . 43—44
3. Nitrosocholesterinmonomethylanilin . . . 44—45

IV. Versuche mit Mischungen:

1. Versuche, nicht kristallinisch-flüssige Substanzen durch Zumischung kristallinisch-flüssig zu machen . . . . . 45—50
2. Ueber die sogenannte Diagonalfärbung . . 50—53
3. Versuche, kristallinisch-flüssige Substanzen durch Zumischung einachsig aufzurichten . 53—57

A. Theoretischer Teil.

Da der kristallinisch-flüssige Zustand von der räumlichen Gestalt des Moleküls abhängt, so ist es interessant zu sehen, in welcher Weise die Einführung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms die kristallinisch-flüssigen Eigenschaften der Verbindungen beeinflußt. Untersuchungen dieser Art stellte Vorländer zusammen mit Kasten[1], Huth[2] und Stolzenberg[3] an. Sie fanden, daß die kristallinisch-flüssigen Phasen von Körpern mit optisch aktivem Reste ein sehr großes Drehungsvermögen, ausgezeichneten Pleochroismus und prachtvolle Oberflächenfarben aufweisen können. Aus der Tatsache, daß diese Eigenschaften den nicht-aktiven, aber sonst gleichartigen kristallinisch-flüssigen Substanzen gänzlich fehlen, wurde gefolgert, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom die eigenartigen Erscheinungen hervorruft.

Ich habe nun auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer versucht, kristallinisch-flüssige Substanzen mit zwei oder mehreren optisch aktiven Komplexen darzustellen, um dadurch, wenn möglich, eine weitere Steigerung der optischen Eigenschaften zu erzielen. Sodann wurde ermittelt, wie sich durch Mischung verschiedener Substanzen die kristallinisch-flüssigen und optischen Eigenschaften beeinflussen lassen.

Durch Vereinigung von Chlorkohlensäureestern mit Cholesterin gelang es mir, die bislang noch unbekannten Cholesterinkohlensäureester zu gewinnen:

$$C_{27}H_{45}O - COOR.$$

---

[1] Diss. Halle 1909.
[2] Diss. Halle 1909.
[3] Diss. Halle 1911.

Diese Ester sind sämtlich kristallinisch-flüssig und haben negativen Charakter der Doppelbrechung bei mehr oder minder deutlichem Pleochroismus. Das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Phase ist abhängig von der Natur des Radikals R. Die Ester mit unverzweigtem Radikal, z. B. Aethyl-, n-Propyl-, n-Butylester sind enantiotrop, alle anderen dagegen, auch der Phenylester, monotrop kristallinisch-flüssig. Eine Doppelstellung nimmt in dieser Beziehung der Cholesterinkohlensäuremethylester ein, der mit der einen kristallinisch-festen Phase enantiotrop, mit der anderen monotrop kristallinisch-flüssig ist. Zu bemerken ist noch, daß bei den enantiotropen Estern die Leuchtintensität der Oberflächenfarbe der Phasen eine bedeutend größere ist wie bei den monotropen. Weiterhin scheint bei den enantiotrop kristallinisch-flüssigen Estern mit einer Verlängerung der Kette durch eine weitere CH_2-Gruppe die Haltbarkeit der oberflächenfarbigen Phase herabgesetzt zu werden. So hält sich unter genau denselben Versuchsbedingungen die betreffende Phase des Cholesterinthylkarbonats zwei Stunden lang, die des Cholesterin-n-propylkarbonats vier Minuten und die des Cholesterin-n-butylkarbonats höchstens eine Minute lang. Das Aethylkarbonat ist ein vorzügliches Demonstrationspräparat.

Durch Einschaltung der optisch aktiven Reste Cholesteryl-, akt.-Amyl- und Menthyl- in die Cholesterinkohlensäureester wurde eine weitere Steigerung der pleochroitischen und oberflächenfarbigen Erscheinungen nicht erreicht:

I. $C_{27}H_{45}OCOOC_{27}H_{45}$

Cholesterinkohlensaures Cholesteryl.

II. $C_{27}H_{45}OCOOC_5H_{11}$

Cholesterinkohlensaures akt-Amyl.

III. $C_{27}H_{45}OCOOC_{10}H_{19}$

Cholesterinkohlensaures Menthyl.

Von diesen drei Verbindungen erweisen sich nur die ersten beiden als kristallinisch-flüssig, während das Cholesterinkohlensaure Menthyl liquokristallinische Eigenschaften nicht besitzt. Die kristallinisch-flüssige Phase des Cholesterinkohlen-

sauren akt.-Amyls tritt beim Erkalten der amorphen Schmelze entweder nur kurz vor der kristallinisch-festen oder zusammen mit derselben auf und hat nur sehr schwach blaue Oberflächenfarbe. Im Vergleich zu dem ebenfalls dargestellten Cholesterinkohlensäure-iso-amylester, der eine verhältnismäßig lang haltbare Phase mit wunderbar leuchtend blauer Oberflächenfarbe besitzt, bedeutet also die Anhäufung der beiden optisch aktiven Reste Cholesteryl und akt.-Amyl im Cholesterinkohlensäure-akt-amylester in Bezug auf Existenzgebiet und pleochroitische Eigenschaften der kristallinisch-flüssigen Phase eine Abschwächung.

Auch beim Cholesterinkohlensauren Cholesteryl, dem Cholesterylkarbonat, kann man von einer Abschwächung reden; denn hier ist die kristallinische Flüssigkeit von sehr kurzer Dauer und fast farblos, während doch fast sämtliche Derivate des Cholesterins mit einbasischen Säuren im kristallinisch-flüssigen Zustande mehr oder minder intensiv leuchtende Oberflächenfarbe besitzen.

Zu erwähnen ist hier noch das gleichfalls zwei Cholesteryl-Reste enthaltende Cholesterylsulfit

$$C_{27}H_{45}OSOOC_{27}H_{45},$$

das analog dem Cholesterylmenthylkarbonat überhaupt nicht kristallinisch-flüssig ist.

Die Erklärung für die Abschwächung wird darin zu suchen sein, daß die stärkere Verzweigung der Kette im aktiven Amylreste und der räumliche Umfang des Cholesteryl- und Menthylrestes ungünstig wirken.

Meine Versuche, aus Cholesterylanilin bez. Cholesterylmethylanilin, welche nicht kristallinisch-flüssig sind, mit Jodmethyl ein quaternäres flüssig-kristallinisches Salz darzustellen, um durch die polare Natur des Salzes[1] die Eigenschaften hervorzurufen, sind leider ohne Ergebnis geblieben. Die aminischen Eigenschaften des Cholesterinanilins und Cholesterin-

---

[1] Ber. d. d. chem. Ge. 43, 3120.

monomethylanilins sind sehr schwach; daher auch das Additionsvermögen für Jodmethyl.

Die Versuche mit Mischungen erstrecken sich hauptsächlich auf solche Substanzen, welche nicht kristallinisch-flüssig sind, aber durch geeignete Beimischungen kristallinisch-flüssig werden.

Wie Huth[1] und Stolzenberg[2] gezeigt haben, geben alle diejenigen Verbindungen mit aktivem Kohlenstoff, die zwar kristallinisch-flüssig sind, aber infolge allzu geringer Aufrichtung der Kristalle kein Leuchten zeigen, nach Zusatz geeigneter, natürlich ebenfalls kristallinisch-flüssiger Verdünnungsmittel, z. B. Azoxyanisol, prächtig leuchtende, zirkularpolarisierende Schmelzen. So weisen auch einige meiner Cholesterinpräparate, z. B. Cholesterylkarbonat und Chlorkohlensaures Cholesteryl, deren kristallinische Schmelzen nur sehr schwach blau gefärbt sind, nach Zusatz geringer Mengen Azoxyanisol und Azoxyphenetol ein größeres Existenzgebiet und intensiv blaue Oberflächenfarben auf. Sie geben dann dieselben optischen Erscheinungen, aber meistenteils deutlicher als die reinen Substanzen. In diesen Fällen wird also durch die erwähnten Zumischungen eine leichtere und vollkommenere Aufrichtung der einzelnen flüssigen Kristalle erzielt. Es liegt nun nahe zu versuchen, ob die nicht kristallinisch-flüssigen Cholesterinderivate, bei denen die vorhandene Neigung des Cholesteryl-Restes zur Bildung liquokristallinischer Schmelzen durch den angefügten Rest vernichtet ist, durch Zusatz geeigneter Verdünnungsmittel kristallinisch-flüssig werden. Angestellte Versuche dieser Art hatten Erfolg. Ich fand, daß die nicht kristallinisch-flüssigen Cholesterinverbindungen, z. B. Phenylacetylcholesterin, Diphenylacetylcholesterin, Cholesterinurethan, in Mischung mit mehr oder minder viel Azoxyanisol, Azoxyphenetol und p-Cyanbenzalanisidin sämtlich kristallinisch-flüssig werden. Sie zeigen dann gleichfalls Phasen mit schönen

---

[1] Diss. Halle 1909.
[2] Diss. Halle 1911.

leuchtenden Oberflächenfarben und den sonstigen optischen Eigenschaften, während die Zusatzmittel zwar kristallinisch-flüssig, aber nicht oberflächenfarbig und nicht zirkularpolarisierend sind.

Besonders hervorzuheben ist das von mir dargestellte Cholesterinnitrat. Dieses weist die von Vorländer und Huth[1] bei dem Cholesterinzimtsäure- und Hydrozimtsäureester aufgefundene neuartige Erscheinung der Diagonalfärbung auf. Die kristallinisch-flüssige Schmelze des Nitrats zeigt zwischen Deckglas und Objektträger im konvergenten polarisierten Lichte ein Achsenkreuz mit paarweise gleichen Farbtönen in je zwei diagonal gelegenen Quadranten. Die Farberscheinung ändert sich nicht bei einer Drehung des Präparates senkrecht zur Achse. Nur wenn die einachsig aufgerichtete Schicht infolge einer Verzerrung zweiachsig geworden ist, wechseln die Farben bei Drehung des Präparates. Manchmal ist nur ein Quadrantenpaar farbig getönt, während das andere fast farblos ist. Bei einem Vergleiche der Oberflächenfarbe des Cholesterinnitrats mit der des Zimtsauren- und Hydrozimtsaurencholesterins stellte es sich heraus, daß die Farben in allen Fällen dieselben sind, nämlich intensiv grün oder leuchtend braunrot, während alle übrigen Cholesterinpräparate, die keine Diagonalfärbung zeigen, überwiegend blau bis blaugrüne Oberflächenfarbe aufweisen. Das Auftreten der Diagonalfärbung scheint demnach mit den roten und grünen Farbtönen im Zusammenhange zu stehen. Da mir nun bekannt war, daß die blau gefärbte Phase des Cholesterinäthylkarbonats, wenn das Präparat unrein und cholesterinhaltig ist, grüne und braunrote Farbtöne annimmt, so prüfte ich Mischungen von reinem Aethylkarbonat und Cholesterin auf Diagonalfärbung. Ich fand in der Tat, daß bei ganz bestimmten homogenen Mischungen, z. B. 0,04 g Aethylkarbonat und 0,12 g Cholesterin, die blaue Oberflächenfarbe in grün und rot übergeht und zugleich damit die Diagonalfärbung auftritt, welche das reine Aethylkarbonat nicht gibt.

---

[1] Zeitsch. f. physikal. Chemie LXXV. 6 pag. 650.

Meine Versuche, durch Zumischungen kristallinisch-flüssige Substanzen einachsig aufzurichten, erstrecken sich ausschließlich auf Azoxyanisol u. Azoxyphenetol.

Reines p-Azoxyanisol läßt sich nicht einachsig aufrichten und gibt infolgedessen auch kein Achsenbild. Dagegen zeigt fünf Minuten lang auf 245° erhitztes und dadurch zersetztes Azoxyanisol die Interferenzfiguren von flüssigen einachsigen Doppelkristallen, welche Wallerant[1] irrtümlicherweise für zweiachsig gehalten hat. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß sich beim Ueberhitzen des Azoxyanisols irgendein Zersetzungsprodukt gebildet hat, das die Fähigkeit besitzt, diesen Körper im kristallinisch-flüssigen Zustande einachsig aufzurichten. Da nun Produkte dieser Art außer dem Azoanisol, dem aber die erwähnte Eigenschaft völlig abgeht, nicht zu fassen sind, so ergibt sich von selbst die Aufgabe, nach Körpern zu suchen, die die gewünschte Aufrichtungskraft besitzen, zumal da Zumischungen nächstliegender Substanzen, wie Nitroanisol, Anisol, Anisidin usw., sich gleichfalls als wirkungslos erweisen.

Von Vorländer und Huth[2] sind nun in ihrer Veröffentlichung „Ueber den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Kristalle“ bereits zwei solcher Körper angegeben, in dem

1. Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester und dem
2. Anisalaminoacetophenon.

Es gelang mir nach langem mühevollen Suchen, diesen beiden Substanzen noch eine weitere Anzahl hinzuzufügen:

3. Aethoxybenzoesäure,
4. Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure,
5. Amino-α-methylzimtsäure,
6. Anissäure,
7. Anisalpropionsäure,
8. Aethoxyzimtsäure,
9. p-Methoxyzimtsäure,

---

[1] Compt. rend. 148, 1291 (1909.)
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 6 (1911) pag. 642.

10. Acet-p-oxyzimtsäure,
11. Acet-p-oxybenzoesäure,
12. p-Aethoxy-α-methylzimtsäure,
13. Anissäureamid,
14. Anisaläthoxyessigsäure,
15. p-Methylzimtsäure.

Wie ein Vergleich dieser Körper lehrt, sind sie mit einer einzigen Ausnahme substituierte Säuren und enthalten fast alle die Methoxy-(CH_3O-) oder die Aethoxygruppe (C_2H_5O-). Daß diesen beiden Resten sicherlich in Bezug auf Aufrichtungsfähigkeit ein gewisser Einfluß zugeschrieben werden muß, beweist allein schon der Umstand, daß der Benzoesäure und Zimtsäure im Gegensatz zur Aethoxybenzoesäure und Methoxyzimtsäure nicht die geringste Fähigkeit, aufzurichten, innewohnt. Da nun das Azoxyanisol

$$CH_3O\,C_6H_4\,N\!\!<\!\!\begin{matrix}\\O\end{matrix}\!\!>\!\!N\,C_6H_4\,OCH_3$$

zwei Methoxygruppen enthält, so besteht die Möglichkeit, daß beim Ueberhitzen desselben in minimaler Menge ein unbekanntes Zersetzungsprodukt entsteht, das infolge eines Gehalts an Methoxyl die Aufrichtungsfähigkeit besitzt.

Zu erwähnen ist hier noch, daß das gleichartige Azoxyphenetol

$$C_2H_5O\,C_6H_4\,N\!\!<\!\!\begin{matrix}\\O\end{matrix}\!\!>\!\!N\,C_6H_4\,O\,C_2H_5,$$

das doch zwei Aethoxygruppen enthält, auffallender Weise nach dem Ueberhitzen kein Achsenbild gibt und sich ebenfalls durch Zumischung oben genannter Körper nicht einachsig aufrichten läßt.

Nachdem nun gezeigt ist, welcher Art die Körper sind, die jene eigentümliche Aufrichtungskraft besitzen, ist es noch interessant zu sehen, welche Mengen von diesen Substanzen erforderlich sind, um bestimmte Mengen Azoxyanisol einachsig aufzurichten.

Zu diesem Zwecke stellte ich mit dem Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester, und zwar mit demselben

Präparat, dessen sich auch Vorländer und Huth bei ihrer Untersuchung bedient hatten, quantitative Aufrichtungsversuche an und fand, daß 0,01 g dieses Esters eben noch imstande sind, in homogener Schmelze 1,5 g Azoxyanisol einachsig aufzurichten, so daß dieses dann im konvergenten polarisierten Lichte in dünnster Schicht zwischen Deckglas und Objektträger ein wenn auch sehr bewegliches und zum Teil stark verzerrtes Achsenbild gibt. Da nun von diesem Präparate nur noch kleine Mengen vorlagen und es auch anderweitig zu Untersuchungen dienen sollte, so stellte ich genau nach der Vorschrift von Kasten[1] verschiedentlich neue Mengen dieses Körpers dar. Der Kontrolle halber wurden auch mit diesen frischen Produkten Aufrichtungsversuche angestellt, wobei sich die überraschende Tatsache ergab, daß sie nicht im mindesten die Fähigkeit, aufzurichten, besaßen, obwohl sie genau dieselben Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften des alten Präparates aufwiesen. Es bleibt nun keine andere Erklärungsmöglichkeit übrig, als daß letzteres irgend eine Beimischung enthielt. Da nun ein noch vorhandener Rest des damals von Kasten zur Darstellung dieser Verbindung benutzten Aethoxybenzaldehyds stark mit Aethoxybenzoesäure vermischt war, so lag der Gedanke nahe, in einer ganz minimalen Verunreinigung mit diesem Körper den Grund für die auffällige Erscheinung zu suchen. In der Tat ergaben angestellte Versuche die Aufrichtungsfähigkeit der Aethoxybenzoesäure, und genauere Messungen zeigten, daß eine homogene Schmelze von 0,01 g Aethoxybenzoesäure und 1 g Azoxyanisol eben noch in dünnster Schicht ein sehr bewegliches, verzerrtes Achsenbild gibt. Größere Zusätze zu derselben Menge Azoxyanisol ergaben erklärlicherweise stets schärfere und minder bewegliche Achsenbilder. Wie nun ein Vergleich beider bisher angestellten Messungen lehrt, richtet der alte Kasten'sche Ester, der doch unserer Annahme gemäß nur eine winzige Beimengung von Aethoxybenzoesäure enthalten soll, bei

[1] Diss. Halle 1909.

weitem stärker auf wie eine gleiche Menge dieser Säure selbst. Mithin kann sie hier nicht in Betracht kommen.

Es lag aber noch eine weitere Möglichkeit vor. Bei der Kondensation des Aethoxybenzaldehyds mit dem rohen Amino-α-methylzimtsäureäthylester konnten kleine Mengen unveresterter oder zurückverseifter Amino-α-methylzimtsäure vorhanden gewesen sein, so daß neben dem Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester auch Spuren der entsprechenden Säure entstanden waren. Wie nun Untersuchungen dieser Art ergaben, besitzt die Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure eine solch enorme Aufrichtungskraft, daß 0,00062 g dieser Säure eben noch imstande sind, in homogener Schmelze 1,9375 g Azoxyanisol einachsig aufzurichten. Ehe man sie aber als Ursache der früher erwähnten auffälligen Erscheinung ansprechen kann, muß sie noch eine weitere Bedingung erfüllen. Sie muß nämlich noch imstande sein, einer größeren Menge nicht aufrichtenden Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylesters in geringem Maße zugesetzt, diesem nach mehrmaligem Zusammenschmelzen die Fähigkeit zu verleihen, nun auch seinerseits Azoxyanisol selbständig einachsig aufzurichten.

Zu diesem Zwecke mischte ich 1 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester (nicht aufrichtend) mit 0,01 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure homogen und benutzte nun kleine Mengen hiervon als Zusatzmittel zum Azoxyanisol. Es zeigte sich, daß eine homogene Schmelze von 0,01 g der Hauptmischung — enthaltend 0,0001 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure — und 1,5 g Azoxyanisol im konvergenten polarisierten Lichte ein schwaches, verzerrtes Achsenbild gibt. Wie nun aber eine frühere Messung lehrt, können eben noch 0,00062 g der bekannten Säure 1,973 g Azoxyanisol einachsig aufrichten. Mithin würden wohl 0,0001 g Säure schwerlich imstande sein, 1 g Azoxyanisol einachsig aufzurichten. Da aber hier nun doch, wie der Versuch zeigt, eine Aufrichtung stattgefunden hat, so muß man zur Erklärung wohl annehmen, daß die bei der Hauptmischung dem an und für sich nicht aufrichtenden Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester

zugefügte kleine Menge Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure diesem eine eigene Aufrichtungskraft verliehen hat. Zieht man nun noch einen Vergleich zwischen der Aufrichtungskraft des alten Kasten'schen Präparates und der des frischen, aber mit Säure vermischten Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure-äthylesters, so kommt man zu dem überraschenden Resultate, daß sie in beiden Fällen genau die gleiche ist, daß nämlich beide Male 0,01 g Zusatzsubstanz 1,5 g Azoxyanisol eben noch in dünnster Schicht einachsig aufzurichten vermögen.

Man geht also wohl nicht fehl, wenn man behauptet, daß eine kleine Verunreinigung des alten Kasten'schen Präparates mit Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure den Anlass zu jenen auffälligen Erscheinungen gibt.

Da die Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure eine solch stark aufrichtende Kraft besaß, lag es nahe, zum Vergleiche auch die Amino-α- methylzimtsäure hieraufhin näher zu untersuchen. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche zeigten, daß 0,0003 g dieser Säure eben noch 1,0 g Azoxyanisol einachsig aufzurichten vermögen. Mithin ist ihre Aufrichtungskraft fast dieselbe wie die der Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure. Sie kann bei den oben beschriebenen Untersuchungen ebenfalls in Betracht kommen, denn obgleich bei der erwähnten Kondensation mit einem Ueberschuß von Aethoxybenzaldehyd gearbeitet wird, so kann dieser beim Umkristallisieren doch unter Bildung freier Amino-α-methylzimtsäure wieder abgespalten werden.

Die anderen früher aufgezählten Körper besitzen die Aufrichtungsfähigkeit nicht in dem Maße wie die Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure und die Amino-α-methylzimtsäure. So vermögen z. B. 0,01 g α-Methylzimtsäure und 0,01 g Anissäure in homogener Schmelze höchstens 1 g Azoxyanisol einachsig aufzurichten.

Neu dargestellte Cholesterinderivate.

I. Kristallinisch-flüssige Cholesterinderivate.

Lfd. Nr.	Name	Anzahl der krist-fest. Phasen	Anzahl der krist.-flüss. Phasen	Farb-erscheinungen	Charakter d. Doppel-brechung	Drehung	Schmelzpunkte
1.	Cholesterinkohlensaures Methyl	2	2	schwach blau	(—)	rechts	sint. 112°; 114° klar
2.	Cholesterinkohlensaures Aethyl	1	2	intensiv blau	(—)	rechts	I. 83,0°; II. 103,5°
3.	Cholesterinkohlensaures n-Propyl	1	2	lebhaft blau	(—)	rechts	sint. 95°; I. 96/99°; II. 101°
4.	Cholesterinkohlensaures n-Butyl	1	2	intensiv blau	(—)	rechts	I. 77/78°; II. 89/90°
5.	Cholesterinkohlensaures iso-Butyl	1	1	blau	(—)	rechts	98/99°
6.	Cholesterinkohlensaures iso-Amyl	1	1	blau	(—)	rechts	sint. 77°; 80° klar
7.	Cholesterinkohlensaures akt-Amyl	1	1	schwach blau	(—)	rechts	94/95°
8.	Cholesterinkohlensaures Cholesteryl	1	2	fast farblos	?	?	I. 174°; II. 234-236°
9.	Cholesterinkohlensaures Phenyl	2	1	fast farblos	(—)	rechts	124°
10.	Cholesterinnitrat	1	1	grün u. rotbraun			82/83°
11.	Chlorkohlensaurecholesterin	1	1	s. schwach blau	(—)	rechts	116/117°
12.	Nitrosocholesterin	1	1	fast farblos	(—)	rechts	91/92°
13.	Cholesterinphenylurethan	1	1	schwach blau	(—)	rechts	169°

II. Nicht kristallinisch-flüssige Cholesterinderivate.

Ldf. Nr.	Name	Anzahl der krist.-festen Phasen	Schmelzpunkte
14.	Cholesterinkohlensaur. Menthyl	1	149°/150°
15.	Cholesterinurethan	1	212°/213°
16.	Cholesterinmonomethylanilin	2	sint. 138°; 157° klar
17.	Nitrosocholesterinanilin	1	144°/145°
18.	Nitrosocholesterinmonomethyl-anilin	1	zersetzt sich
19.	Cholesterinsulfit	2	sint. 176°; 180° klar
20.	Diphenylacetylcholesterin	1	179°

B. Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Estern des Cholesterins mit anorganischen Säuren.

1. Versuche zur Darstellung des Cholesterylbromids.

Versucht man Cholesterylbromid mit Hülfe von Phosphorpentabromid und Cholesterin analog dem alten Herstellungsverfahren für Cholesterylchlorid zu gewinnen, indem man Cholesterin mit der berechneten Menge Phosphorpentabromid trocken verreibt, einige Zeit im Vakuum stehen läßt und dann längere Zeit am Rückflußkühler zur Entfernung der gebildeten Phosphorsäure mit Wasser kocht, so erhält man, wie beim Cholesterylchlorid, eine sehr voluminöse weiße, schwammige Masse. Bringt man diese auf Ton, um sie von dem eingeschlossenen Wasser zu befreien, so kann man beobachten, wie sie sich allmählich in eine ölige, später harzig werdende optisch isotrope Masse verwandelt. Kristallisierende Körper sind hieraus mit Lösungsmitteln nicht zu gewinnen.

Versuche mit Phosphorpentabromid und Cholesterin in Schwefelkohlenstofflösung führten ebenfalls zu solchen Harzen.

Die Anwendung von Thionylbromid analog dem bekannten Thionylchloridverfahren zur Darstellung des Cholesterylchlorids[1]

[1] Ber. d. d. chem. G. 37, 3102.
Ber. d. d. chem. G. 44, 2848.

erwies sich ebenfalls als hinfällig, da dieses sich nicht von gelöstem Brom befreien ließ. Man gelangte hier zwar zu einem kristallisierenden Körper, der aber nicht kristallinisch-flüssig war und sich beim Erhitzen zersetzte, vielleicht ein Bromcholesterylbromid.

2. Cholesterinsulfit.

Eine Lösung von 2 g Cholesterin in trockenem Benzol wird mit überschüssigem Pyridin (etwa 8 ccm) versetzt. Darauf gibt man tropfenweise Thionylchlorid hinzu, bis keine Abscheidung von salzsaurem Pyridin mehr stattfindet.

$$2C_{27}H_{45}OH + SOCL_2 + 2C_5H_5N =$$
$$(C_{27}H_{45}O)_2SO + 2C_5H_5N.HCL.$$

Nach einstündigem Stehen wird abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Verdampfen gebracht. Es hinterbleibt ein in langen Nadeln kristallisierender weißer Körper, der mehrere Male mit kaltem Aceton ausgezogen wird. Zur vollständigen Reinigung wird er in viel heißem Aceton gelöst und daraus bei langsamer Kristallisation in schönen Nadeln erhalten. Das so gewonnene Produkt ist vollständig chlorfrei, aber schwefelhaltig. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es ist leicht löslich in Aether und Petroläther, weniger leicht dagegen in Eisessig und Aceton. Cholesterinsulfit ist nicht kristallinisch-flüssig. Es besitzt 2 feste Phasen.

Smp.: sint. 176°; 180° klar.

Analyse:

1. 0,1942 g Substanz ergaben 0,5636 g CO_2 und 0,1946 g H_2O,
2. 0,2315 g „ „ 0,6707 g CO_2 „ 0,2342 g H_2O,
3. 0,2001 g „ „ 0,1306 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{54}H_{90}SO_3$	I.	II.	III.
C = 79,21%	79,15%	79,02%	
H = 11,00%	11,23%	11,34%	
S = 3,91%			3,84%

3. Cholesterinnitrat.

$$C_{27}H_{45}Cl + AgNO_3 = C_{27}H_{45}NO_3 + AgCl.$$

Eine Lösung von 1 g reinem Cholesterylchlorid und 2 g fein gepulvertem Silbernitrat in absolutem Alkohol wird eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Der Beginn der Reaktion macht sich schon bald an der Abscheidung von braun gefärbtem Silberchlorid bemerkbar. Man läßt den Versuch noch eine halbe Stunde lang gehen und filtriert dann die noch heiße Lösung von dem ausgeschiedenen Chlorsilber ab. Aus dem erkalteten Filtrat kristallisiert ein weißer Körper in ziemlich langen Nadeln aus. Da aber noch Silbersalze in der Lösung vorhanden waren, so erwies es sich als vorteilhaft, das Verdunsten möglichst unter Lichtabschluß vor sich gehen zu lassen, weil sonst oft dunkel gefärbte Präparate erhalten wurden, die sich nur äußerst schwierig reinigen ließen. Um das noch anhaftende Silberchlorid und Silbernitrat zu entfernen, wird die Kristallmasse zunächst auf Ton gestrichen und dann gründlich mit verdünntem Ammoniak und viel heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Silberreaktion mehr gibt. Zur weiteren Reinigung wird der Körper noch mehrfach aus wenig Aceton umkristallisiert und so in Form kleiner Nädelchen gewonnen. Er erweist sich als gänzlich chlorfrei und ergibt deutliche Stickstoffprobe. Er ist leicht löslich in Aceton, Petroläther und Alkohol.

Smp.: 82°/83°.

Cholesterinnitrat ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinische Schicht zeigt je nach der Belichtung des Präparates intensiv grüne oder braunrote Oberflächenfarbe und sehr deutlichen Pleochroismus von schwach blau zu intensiv rotviolett. Im konvergenten polarisierten Lichte kann man hübsche Diagonalfärbung beobachten.

Mikroskopische Untersuchung:

Die feste, aus schönen, stark doppelbrechenden Sphärokristallen bestehende Schicht schmilzt beim Anheizen amorph. Beim Abkühlen kommt die kristallinische, schwach doppel-

brechende Flüssigkeit kriselig heraus und nimmt später Fadenstruktur an. Nach dem Schieben zeigt sie zwischen gekreuzten Nikols im parallel polarisierten Lichte hell braunrote Färbung, die auf Druck vorübergehend tiefgrün wird. Das Ganze bietet den Anblick eines maschenartigen braunen Gewebes. Nach einiger Zeit kommt die feste Phase zum Vorschein.

Analyse:

1. 0,2082 g Substanz ergaben 0,7577 g CO_2 und 0,1973 g H_2O,
2. 0,1752 g „ „ 0,4821 g CO_2 „ 0,1680 g H_2O,
3. 0,1881 g „ „ 5,38 ccm N bei 15° und 758 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{27}H_{45}NO_3$	I.	II.	III.
C = 75,10%	74,99%	75,05%	
H = 10,44%	10,62%	10,75%	
N = 3,24%			3,32%

Versuche, auf analogem Wege mit Hilfe von Silbernitrit das Cholesterinnitrit darzustellen, waren infolge der Unlöslichkeit des Silbernitrits in fast allen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln vergeblich. Einzig und allein bei Anwendung von Eisessig wurde hin und wieder ein kristallinisch-flüssiger Körper erhalten, der ähnliche Oberflächenfarben aufwies wie das Cholesterinnitrat und der Reduktion zugänglich war. Leider war er immer sehr stark mit Cholesterinacetat verunreinigt.

4. Nitrosocholesterin.

Die Lösung von 2 g Cholesterin in kochendem Eisessig wird solange mit festem Natriumnitrit versetzt, bis sich eine gallertartige Masse abscheidet. Man verdünnt dann stark mit kaltem Wasser und filtriert ab. Der so gewonnene voluminöse weisse Körper wird mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Ausscheidung von Jod aus Jodkali mehr hervorruft. Dann streicht man ihn auf Ton. Er gibt sehr scharf die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Die Lassaigneprobe beweist das Vorhandensein von Stickstoff. Nach dem Kochen

des Körpers mit Kalilauge gibt das angesäuerte Filtrat aus Jodkalilösung deutliche Jodabscheidung, was auf das Vorhandensein von salpetriger Säure schliessen lässt. Bei einem Versuche, den Körper aus heissem Alkohol umzukristallisieren, wurde wieder Cholesterin erhalten. Leicht und unverändert kommt er aus Aceton in Nadelform heraus.

Smp.: 91°/92°.

Nitrosocholesterin ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die kristallinische Flüssigkeit zeigt nur beim Aufdrücken unter geeigneter Beleuchtung deutlich Schillerfarben. Sie gibt blaues, negatives Achsenkreuz und ist rechtsdrehend. Beim Erhitzen zersetzt sich das Präparat sehr stark.

Mikroskopische Untersuchung:

Die feste Phase geht beim Aufschmelzen sofort in die amorphe über. Aus dieser kommt beim Erkalten die krist.-dünnflüssige, schwach doppelbrechende Phase heraus. Nach und nach wird die Schmelze zähflüssiger und nimmt gleichzeitig sehr an Stärke der Doppelbrechung zu. In diesem Zustande ist die kristallinische Flüssigkeit lange haltbar und zeigt zwischen gekreuzten Nikols im parallel polarisierten Lichte keinerlei Farberscheinungen. Erst ganz allmählich wächst die feste, bedeutend weniger doppelbrechende Phase strahlig hinein, was sich durch Anheizen beschleunigen lässt. War das Präparat nicht ganz aufgeschmolzen, so schiesst die feste Phase sofort schon über die noch dünnflüssige Schicht hinweg.

Analyse:

1. 0,1958 g Substanz ergaben 0,5588 g CO_2 und 0,1944 g H_2O,
2. 0,2043 g „ „ 0,5839 g CO_2 „ 0,2014 g H_2O,
3. 0,2162 g „ „ 7,355 ccm trock. N bei 0° und 760 mm.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{27}H_{45}O_2N$	I.	II.	III.
C = 78,07%	77,83%	77,95%	
H = 10,84%	11,13%	11,05%	
N = 3,37%			3,40%

II. Darstellung von Estern des Cholesterins mit organischen Säuren.

1. Cholesterinkohlensäureester.

Da das Cholesterin ein sekundärer Alkohol ist, so benutzte ich zur Darstellung der Acylderivate die Methode von Einhorn und Holland[1], nach der man sekundäre Alkohole mit Chlorkohlensäureestern unter Zuhilfenahme des Pyridins als Salzsäure-Entziehungsmittel zur Reaktion bringt. Es wurde zunächst ohne Lösungsmittel gearbeitet. Doch erwies es sich späterhin als vorteilhafter, Lösungsmittel anzuwenden, da selbst bei einem Ueberschuß von den Chlorkohlensäureestern unverändertes Cholesterin zurückblieb, das sich äußerst schwierig von den entstandenen Produkten trennen ließ, und da Pyridin mit den unverdünnten Chlorkohlensäureestern unter Wärmeentwicklung und Zersetzung äußerst heftig reagierte. So konnten z. B. bei Anwendung des Chlorkohlensauren Methyls bei dem die Reaktion entschieden am gewaltsamsten vor sich ging, oftmals große Mengen Chlormethyl nachgewiesen werden.

Diese Uebelstände werden gänzlich vermieden, wenn man mit Lösungen von wasserfreiem Benzol arbeitet.

a) Cholesterinkohlensaures Methyl.

Eine klare Lösung von 2 g Cholesterin in 20 ccm wasserfreiem Benzol wird mit 4 ccm Chlorkohlensaurem Methyl vermischt. Darauf gibt man unter Abkühlen mit Eiswasser tropfenweise getrocknetes Pyridin hinzu, wobei sich die Mischung erwärmt. Es bildet sich sofort ein voluminöser weißer Niederschlag unter Rotfärbung der Flüssigkeit. Man läßt ihn zwei Stunden lang unter Chlorcalciumverschluß stehen und filtriert dann die überstehende Benzollösung ab. Der auf dem Filter zurückbleibende leicht zerfließliche Niederschlag

[1] Hans Meyer: „Analyse organischer Verbindungen". Auflg. [1903] pg. 353.

von salzsaurem Pyridin wird mehrere Male mit Benzol ausgewaschen. Das gesamte Filtrat läßt man auf dem Wasserbade verdampfen. Der bleibende Rückstand wird zur Entfernung von etwa noch vorhandenem salzsauren Pyridin in wasserfreiem Aether gelöst, die Lösung filtriert und zum Verdunsten gebracht. Zur weiteren Reinigung wird die so erhaltene Kristallmasse mehrfach mit kaltem Methylalkohol ausgezogen. Analysenrein erhält man das Methylkarbonat durch wiederholtes Umkristallisieren aus viel heißem Methylalkohol. Es wird so in kleinen, weißen Nädelchen gewonnen, leicht löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform, Aceton etc.

Smp.: sint. 112°; 114° klar.

Mikroskopische Untersuchung:

Die feste, aus rechtwinkligen Prismen bestehende Phase schmilzt beim Anwärmen sofort amorph. Beim Erkalten der amorphen Flüssigkeit kommt die kristallinisch-flüssige, blaufarbige, doppelbrechende Phase heraus. Sie wird auf Druck und beim Schieben optisch einachsig aufgerichtet, ist rechtsdrehend und hat nach der Beobachtung des blauen Achsenkreuzes mit Glimmer im konvergenten polarisierten Lichte negativen Charakter der Doppelbrechung. Blaufärbung der Schicht war zwischen gekreuzten Nikols im parallelen polarisierten Lichte nicht zu beobachten. Beim Abkühlen erstarrt die flüssig-kristallinische Phase langsam zu kleinen, doppelbrechenden, viereckigen Blättchen und Prismen (krist. feste Phase I). Werden diese erwärmt, so tritt eine doppelte Erscheinung ein; teils wandeln sie sich in eine zweite feste Modifikation (krist. feste Phase II) um, bestehend aus großen stark doppelbrechenden Sphärokristallen, teils schmelzen sie zu einer schwach doppelbrechenden kristallinischen Flüssigkeit. Bei weiterem Erwärmen geht die feste Phase II glatt in die amorphe über und kommt beim Erkalten wieder liquokristallinisch heraus. Der Körper besitzt also zwei feste Phasen, von denen die niedriger schmelzende enantiotrop, die höher schmelzende dagegen monotrop kristallinisch-flüssig ist.

Die Umwandlung der niedriger schmelzenden Phase in die höher schmelzende tritt im Röhrchen bei 90°—92° ein; die Enantropie der niedriger schmelzenden, festen Modifikation war dort nicht zu beobachten.

Analyse:

1. 0,2046 g Substanz ergaben 0,5876 g CO_2 und 0,2026 g H_2O
2. 0,2132 g Substanz ergaben 0,6120 g CO_2 und 0,2273 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{29}H_{48}O_3$	I.	II.
C = 78,37 %	78,33 %	78,29 %
H = 10,81 %	11,10 %	11,95 %

b) Cholesterinkohlensaures Aethyl.

2 g Cholesterin werden in wasserfreiem Benzol (20 ccm) gelöst, mit 4 ccm Chlorkohlensauremäthylester zur Reaktion gebracht und darauf genau wie im vorigen Falle weiter verarbeitet. Die aus der Aetherlösung erhaltene Kristallmasse wird hier zur weiteren Reinigung zunächst auf Ton gestrichen, darauf in heißem Aceton gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Der neue Körper ist leicht löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform und heißem Alkohol, aus dem er sich unter Zufügung von wenig Wasser in langen weißen Nädelchen ausscheidet.

Cholesterinkohlensaures Aethyl gibt eine enantiotrope kristallinisch-flüssige Phase, welche eine zunächst schwache, bei längerem Liegen und Erkalten immer intensiver werdende, dann leuchtend blaue Oberflächenfarbe hat, die nach und nach in himmelblau und zuletzt in grünblau übergeht. Es zeichnet sich vor allen bisher bekannten liquokristallinischen Cholesterinderivaten dadurch aus, daß die flüssig-kristallinische Schmelze bei Zimmertemperatur im unterkühlten Zustande fast zwei Stunden lang haltbar ist.

Smp.: 83°; 103,5° klar.

Mikroskopische Untersuchung:

Die festen Kristalle schmelzen zunächst unter anfänglicher Beibehaltung der Form zu einer doppelbrechenden kristallini-

schen Flüssigkeit. Die bald folgende amorphe Phase verwandelt sich rückwärts beim Abkühlen wieder in die doppelbrechende kristallinisch-flüssige Schmelze, die bei Druck aufgerichtet wird. Unter dem Polarisationsmikroskope im konvergenten polarisierten Lichte gibt diese Schmelze blaues negatives Achsenkreuz, und sie erweist sich als rechtsdrehend. Sie färbt sich bei ihrer Bildung zwischen gekreuzten Nikols im parallelen polarisierten Lichte langsam intensiv blau, nimmt gegen Schluß milchig-blaue Farbe an und zeigt die üblichen gelben Fäden. Langsam wächst die stark doppelbrechende, feste Phase in kleinen Prismen hinein.

krist.-fest ⇌ krist.-flüssig ⇌ amorph-flüssig.

Analyse:

1. 0,2656 g Substanz ergaben 0,7635 g CO_2 und 0,2639 g H_2O
2. 0,2134 g Substanz ergaben 0,6128 g CO_2 und 0,2105 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{30}H_{50}O_3$	I.	II.
C = 78,60 %	78,4 %	78,32 %
H = 10,91 %	11,14 %	11,05 %

c) Cholesterinkohlensaures n-Propyl.

Hier werden ebenfalls 2 g Cholesterin in wasserfreiem Benzol (20 ccm) gelöst und mit 4 ccm Chlorkohlensaurem n-Propyl vermischt. Die Weiterbehandlung war genau dieselbe wie in den beiden vorigen Fällen. Der Rückstand wird hier zur Reinigung mehrfach mit kaltem Alkohol ausgezogen und so schon fast ganz rein erhalten. Zur Analyse wurde der Körper wiederholt aus Aceton umkristallisiert und so in monoklinen Tafeln gewonnen. Er ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und heißem Alkohol.

Smp.: sint. bei 95°; I. 96°—99°; II. 101° klar.

Cholesterinkohlensaures Propyl ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinische Schmelze zeigt leuchtende blaue Oberflächenfarbe und ist ziemlich lange haltbar.

Mikroskopische Untersuchung:

Beim Anwärmen geht die feste Phase unter anfänglich sehr vollkommener Beibehaltung der Kristallform in eine doppelbrechende kristallinische Flüssigkeit über, die dann weiterhin amorph schmilzt. Beim Abkühlen kommt alsbald die doppelbrechende kristallinisch-flüssige Phase zum Vorschein, die durch Druck und beim Schieben aufgerichtet wird und langsam schwach violette Färbung zwischen gekreuzten Nikols im parallelen polarisierten Lichte annimmt. Sie gibt blaues negatives Achsenkreuz und ist rechtsdrehend. In sie wächst die kristallinisch-feste Phase hinein, die aus kleinen, stark doppelbrechenden Sphärokristallen besteht.

krist.-fest ⇌ krist.-flüssig ⇌ amorph-flüssig.

d) Cholesterinkohlensaures iso-Butyl.

Eine Benzollösung (20 ccm) von 2 g Cholesterin und 4 ccm Chlorkohlensaurem iso-Butyl wird tropfenweise mit Pyridin versetzt und wie oben beschrieben behandelt. Der Benzolrückstand wird mit wasserfreiem Aether extrahiert. Den erhaltenen Auszug lässt man verdunsten und streicht die bleibende Kristallmasse auf Ton. Zur weiteren Reinigung wird sie mehrfach aus Alkohol und heissem Aceton umkristallisiert, woraus der Körper in schönen Prismen leicht zu gewinnen ist. Cholesterinkohlensaures iso-Butyl ist monotrop krist.-flüssig. Die liquokristallinische Schmelze zeigt schwach blaue Oberflächenfarbe, ist ziemlich schnell vergänglich, gibt negatives Achsenkreuz und ist rechtsdrehend.

Smp.: 98°/99°

Mikroskopische Untersuchung:

Die feste Phase verwandelt sich beim Anheizen sofort in die amorphe. Diese geht beim Abkühlen in die kristallinisch-flüssige über, die manchmal erst beim Aufdrücken und beim Schieben sichtbar wird. Sonst richtet sie sich von selbst einachsig auf. Zwischen gekreuzten Nikols im parallel polarisierten Lichte zeigt sie blaue Färbung. Ihr folgt beim Erkalten sehr bald die krist.-feste Phase, welche beim Anheizen wieder amorph schmilzt.

Analyse:

1. 0,2103 g Substanz ergaben 0,6088 g CO_2 und 0,2143 g H_2O
2. 0,2014 g Substanz ergaben 0,5823 g CO_2 und 0,2032 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{32}H_{54}O_3$	I.	II.
C = 79,01 %	78,95 %	78,85 %
H = 11,11 %	11,42 %	11,31 %

e) Cholesterinkohlensaures n-Butyl.

Zur Darstellung des Chlorkohlensauren n-Butyls benutzte ich das Patentverfahren der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.[1] zur Herstellung von Chlorkohlensäureestern aus den entsprechenden Alkoholen und Phosgen mit Hilfe des Antipyrins zur Chlorwasserstoffentziehung.

In eine klare Benzollösung von 15 g Antipyrin und 5 ccm n-Butylalkohol leitet man gasförmiges Phosgen ein. Es tritt schon nach kurzer Zeit unter schwacher Wärmeentwickelung Reaktion ein, die sich äusserlich an dem Abscheiden eines weissen Niederschlages zu erkennen gibt. Man fährt mit dem Einleiten fort, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet. Nach einigem Stehen wird der Bodensatz, der sich aus salzsaurem Antipyrin und Antipyrinchlorkarbonyl zusammensetzt, abfiltriert und vom Filtrat ein grosser Teil des Benzols abdestilliert, wobei gleichzeitig überschüssiges Phosgen entweicht. Das zurückbleibende Oel, roher Chlorkohlensaurer n-Butylester, wird mit einer abgekühlten Lösung von 2 g Cholesterin in Benzol vermischt. Beim Zutropfen von Pyridin tritt sofort Abscheidung von salzsaurem Pyridin ein. Nach fünfstündigem Stehen filtriert man ab und lässt die Lösung verdunsten. Die zurückbleibende Kristallmasse wird zur Reinigung auf Ton gestrichen und dann mehrfach

---

[1] D. R. P. 117624.
Friedländer Teerfarben Bd. 6, pag. 1164—1167.

aus Aceton umkristallisiert. Der Körper wird so in kleinen Nädelchen erhalten. Er ist leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Smp.: I. 77°/78°; II. 89°/90°.

Cholesterinkohlensaures n-Butyl ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinische Schmelze zeigt bei ihrer Bildung aus der amorphen Flüssigkeit intensiv blaue Oberflächenfarbe, ist rechtsdrehend und gibt negatives Achsenkreuz.

Mikroskopische Untersuchung:

Die aus kleinen Sphärokristallen bestehende stark doppelbrechende, feste Phase geht beim Anheizen unter Beibehaltung der Struktur in die schwach doppelbrechende, kristallinisch-flüssige über und diese weiterhin in die amorphe. Aus dieser kommt beim Erkalten eine schwach doppelbrechende, kristallinische Flüssigkeit zum Vorschein. Sie wird bei Druck und beim Schieben größtenteils aufgerichtet und färbt sich zwischen gekreuzten Nikols im parallel polarisierten Lichte nach und nach intensiv blau, dann himmelblau und schließlich grünblau. Bald wächst die feste Phase in Sphärokristallen hinein.

krist.-fest ⟶ krist.-flüssig ⟶ amorph-flüssig.

f) Cholesterinkohlensaures iso-Amyl.

Die Darstellung ist genau dieselbe wie bei den vorher abgehandelten Cholesterinkohlensäureestern unter Anwendung derselben Menge Cholesterin und Chlorkohlensaurem iso-Amyl. Der Körper wird zur Reinigung mehrfach aus Aceton umkristallisiert und so in hübschen, langen, weißen Nadeln erhalten. Er ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform etc.

Smp.: sint. 77°; 80° klar.

Cholesterinkohlensaures iso-Amyl ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die betreffende Phase zeigt blauviolette Oberflächenfarbe, gibt blaues negatives Achsenkreuz und ist rechtsdrehend.

Mikroskopische Untersuchung:

Die festen Kristalle schmelzen amorph. Beim Abkühlen kommt langsam die kristallinisch-flüssige Phase schwach leuchtend heraus. Auf Druck wird sie allmählich aufgerichtet und zeigt zwischen gekreuzten Nikols im parallel polarisierten Lichte violette Färbung, die langsam in ein kräftiges Dunkelblau übergeht. Bald wächst die feste Phase in kleinen Prismen oder Blättchen hinein.

Analyse:

1. 0,2478 g Substanz ergaben 0,7199 g CO_2 und 0,2534 g H_2O
2. 0,2354 g Substanz ergaben 0,6826 g CO_2 und 0,2209 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{33}H_{56}O_3$	I.	II.
C = 79,20 %	79,24 %	79,08 %
H = 11,20 %	11,43 %	11,47 %

g) Cholesterinkohlensaures Amyl (akt.).

Chlorkohlensaures akt.-Amyl wurde nach dem bereits erwähnten Antipyrin-Verfahren folgendermaßen hergestellt:

In eine Benzollösung von 15 g Antipyrin und 5 ccm optisch aktivem Amylalkohol wird solange gasförmiges Phosgen eingeleitet, bis keine Abscheidung eines Niederschlages mehr stattfindet. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit unter Erwärmung gelb. Nach fünfstündigem Stehen filtriert man ab, destilliert den größten Teil des überschüssigen Benzols ab und unterwirft den Rest der fraktionierten Destillation im Vakuum. Bei einem Druck von 70 mm geht das Chlorkohlensaure akt.-Amyl in guter Ausbeute zwischen 90°—105° über.

Die weitere Behandlung zur Darstellung des Cholesterinkohlensauren akt.-Amyls ist genau dieselbe wie in den früheren Fällen. Der Rückstand aus der Benzollösung wird zunächst auf Ton gestrichen und dann mehrfach in heißem Aceton gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Bei langsamer Kristallisation erhält man den Körper aus Aceton in schönen, weißen, wolligen Nädelchen. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform usw.

Smp.: 94°/95°.

Cholesterinkohlensaures akt.-Amyl ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinische Schmelze zeigt schwach bläuliche Oberflächenfarbe, gibt negatives Achsenkreuz und ist rechtsdrehend.

Mikroskopische Untersuchung:

Die feste Phase schmilzt beim Anheizen sofort amorph. Die kristallinisch-flüssige schlierenförmige Phase, die zwischen gekreuzten Nikols im parallel polarisierten Lichte keine Farberscheinungen zeigt, kommt bald heraus und ist nur von sehr kurzer Dauer. Sie tritt entweder ganz kurz vor der festen Phase oder gleichzeitig mit dieser auf. Wird das Präparat ganz aufgeschmolzen, so erscheint die krist.-feste Phase in kleinen, strahligen, wenig doppelbrechenden Sphärokristallen. Schmilzt man es hingegen nur teilweise auf, so entstehen am Rande der Schmelze große stark doppelbrechende Kristalle, anscheinend von derselben Phase.

Analyse:

1. 0,1974 g Substanz ergaben 0,5734 g CO_2 und 0,2043 g H_2O
2. 0,1956 g Substanz ergaben 0,5667 g CO_2 und 0,2024 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{33}H_{56}O_3$	I.	II.
C = 79,20 %	79,22 %	79,02 %
H = 11,20 %	11,35 %	11,59 %

h) Cholesterinkohlensaures Phenyl.

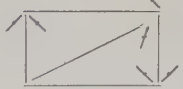
Chlorkohlensaures Phenyl läßt sich leicht und bequem mit Hilfe des Antipyrin-Verfahrens darstellen. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum geht es bei einem Druck von 25 mm zwischen 100°—120° in guter Ausbeute über. Die Reaktion mit Cholesterin ging wie in den früheren Fällen glatt vonstatten. Der Benzolrückstand wurde hier zur Reinigung zunächst auf Ton gestrichen und dann mehrfach aus heißer Acetonlösung mit Wasser ausgespritzt. Bei langsamem Erkalten kommt der Ester aus Aceton in sehr großen weißen Nadeln heraus. Er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol.

Smp.: 124°.

Cholesterinkohlensaures Phenyl ist monotrop kristallinisch-flüssig. Die betreffende Phase zeigt kaum Oberflächenfarbe, gibt negatives Achsenkreuz und ist rechtsdrehend.

Mikroskopische Untersuchung:

Die langen Prismen der festen Phase I schmelzen, ohne ihre Form vorher zu ändern, sofort amorph. In diese amorphe Schmelze wächst beim Abkühlen in Sphärokristallen die kristallinische, schwach doppelbrechende Flüssigkeit hinein, die dicht aneinander gelagerte gelbe Tröpfchen aufweist. Sie zeigt zwischen gekreuzten Nikols keine Färbung und wird beim Druck zum Teil aufgerichtet. In langen Prismen wächst die stark doppelbrechende, kristallinisch-feste Phase I hinein, die bei vorsichtigem Anheizen in die dunklere, dichtere, weniger durchsichtige und aus Strahlenbüscheln bestehende, feste Phase II übergeht, die auch ihrerseits beim Erwärmen sofort amorph schmilzt. Der Körper hat also zwei feste und eine kristallinisch-flüssige Phase.



Analyse:

1. 0,2411 g Substanz ergaben 0,7128 g CO_2 und 0,2260 g H_2O
2. 0,2056 g Substanz ergaben 0,6067 g CO_2 und 0,1891 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{34}H_{59}O_3$	I.	II.
C = 80,62%	80,59%	80,48%
H = 9,88%	10,50%	10,31%

i) Cholesterinkohlensaures Menthyl.

Dieser Körper wurde nach Analogie früherer Fälle aus 2 g Cholesterin und 5 ccm Chlorkohlensaurem Menthyl in Benzollösung mit Hilfe von Pyridin dargestellt. Der durch Verdunsten der Benzollösung erhaltene Rückstand wurde zur Reinigung verschiedentlich schnell mit kaltem Alkohol, in dem er sich nur schwer löst, ausgezogen. Zur Analyse wurde der

Ester aus viel heißem Alkohol umkristallisiert und so in kleinen, weißen Nädelchen erhalten. In Aether ist er schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in Benzol und Chloroform.

Smp.: 149°/150°.

Cholesterinkohlensaures Menthyl ist nicht kristallinisch-flüssig. Zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen erstarrt es alsbald zu einem absolut klaren, durchsichtigen, optisch isotropen Lacke, der erst beim Anheizen kristallinisch-fest wird. Der Körper kommt dann in Form von Sphärokristallen heraus, die sich aus vielen kleinen Nädelchen zusammensetzen.

Analyse:

1. 0,1996 g Substanz ergaben 0,5872 g CO_2 und 0,2007 g H_2O
2. 0,2032 g Substanz ergaben 0,5946 g CO_2 und 0,2110 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{38}H_{64}O_3$	I.	II.
C = 80,28 %	80,24 %	79,9 %
H = 11,26 %	11,51 %	11,62 %

k) Chlorkohlensaures Cholesteryl.

Da bisher die Darstellung von Chlorkohlensäureestern aus den entsprechenden Alkoholen und Phosgen mit Hilfe von Antipyrin sehr glatt vonstatten gegangen war, so lag der Gedanke nahe, dies Verfahren auch auf das Cholesterin selbst anzuwenden.

Zu diesem Zwecke werden 3 g Cholesterin und 9 g Antipyrin in wasserfreiem Benzol gelöst und, wie sonst üblich, weiter behandelt. Aus der zurückbleibenden Benzollösung kristallisiert nach dem Abdestillieren des Benzols allmählich ein weißer, chlorhaltiger Körper in schönen Sphärokristallen aus. Er wird zur Reinigung zunächst auf Ton gestrichen und dann mehrfach mit wenig kaltem Alkohol rasch ausgezogen. Zur Analyse wird er wiederholt aus Aceton umkristallisiert und so in hübschen, großen Säulen erhalten.

Smp.: 116°/117°.

Chlorkohlensaures Cholesteryl erweist sich als monotrop kristallinisch-flüssig. Die betreffende Phase zeigt schwach blaue Oberflächenfarbe. Der negative Charakter des Achsenkreuzes und die Rechtsdrehung des Präparates ließen sich wegen allzu geringer Haltbarkeit der liquokristallinischen Schmelze nur sehr schlecht beobachten.

Mikroskopische Untersuchung:

Die feste Phase schmilzt beim Anheizen sofort amorph. Beim Abkühlen kommt oftmals erst durch Unterkühlung die kristallinisch-flüssige Phase zum Vorschein, die manchmal mit stark doppelbrechenden Schlieren durchsetzt ist. Zwischen gekreuzten Nikols im parallel polarisierten Lichte zeigt sie keinerlei Färbung. Nach ganz kurzer Zeit zieht die feste Phase in strahligen Sphärokristallen hinüber.

Analyse:

1. 0,2494 g Substanz ergaben 0,6839 g CO_2 und 0,3001 g H_2O
2. 0,2263 g Substanz ergaben 0,6208 g CO_2 und 0,2097 g H_2O
3. 0,2779 g Substanz ergaben 0,0881 g AgCl
4. 0,2428 g Substanz ergaben 0,0765 g AgCl

Berechnet:	Gefunden:			
für $C_{27}H_{45}CO_2Cl$	I.	II.	III.	IV.
C = 75,0%	74,81%	74,79%		
H = 10,04%	10,32%	10,39%		
Cl = 7,91%			7,83%	7,79%

I) Cholesterinkohlensaures Cholesteryl oder Cholesterylkarbonat.

Analog den früheren Darstellungsweisen für Cholesterinkohlensäureester versuchte ich auch hier das Cholesterinkohlensaure Cholesteryl durch Umsetzung von 1 Mol. Cholesterin und 1 Mol. Chlorkohlensauremcholesterinester mit Hilfe von Pyridin darzustellen. Da aber der aus der Benzollösung

erhaltene Rückstand neben einem neuen Körper noch die ganze angewandte Menge Cholesterin enthielt, so war es klar, daß hier nur Einwirkung von Pyridin auf Chlorkohlensaures Cholesteryl stattgefunden hatte. Infolgedessen wurde bei neuen Versuchen nur eine Lösung von Chlorkohlensaurem Cholesteryl in wasserfreiem Benzol tropfenweise mit Pyridin versetzt. Es scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag, bestehend aus salzsaurem Pyridin, unter Rotfärbung der Flüssigkeit ab. Nach kurzer Zeit filtriert man diesen ab und verdampft den größten Teil des Filtrats auf dem Wasserbade. Aus der eingeengten Benzollösung scheidet sich bald ein weißer Körper in Sphärokristallen aus, der in kaltem Alkohol unlöslich und in heißem nur in geringem Maße löslich ist. Zur Reinigung wird er zunächst auf Ton gestrichen und dann mit heißem Alkohol ausgezogen. Analysenrein erhält man ihn in hübschen Sphärokristallen durch mehrfache Kristallisation aus Chloroform, in dem er leicht löslich ist. Er ist vollständig chlor- und stickstofffrei und gibt, mit Natronlauge gekocht, keinen Pyridingeruch.

Smp.: sint. 174°; I. 176°/177°; II. 234°/235° klar.

Die Ausbeute beträgt 40% der angewandten Substanz. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich beim Verdunsten in geringen Mengen ein nicht näher untersuchter Körper ab, der zwar keine Stickstoffprobe gibt, aber sich trotzdem durch intensiven Pyridingeruch beim Kochen mit Natronlauge vermutlich als eine Verbindung von Chlorkohlensaurem Cholesteryl mit Pyridin zu erkennen gibt.

Viel einfacher und in fast quantitativer Ausbeute läßt sich das Cholesterylkarbonat noch auf folgendem Wege darstellen:

In eine Benzollösung von Cholesterin, zu der man Pyridin im Ueberschuß hinzugesetzt hat, leitet man solange gasförmiges Phosgen ein, bis eine Abscheidung von salzsaurem Pyridin nicht mehr stattfindet. Man filtriert ab und läßt die Benzollösung vollständig auf dem Wasserbade verdampfen. Es hinterbleibt eine rotgefärbte Masse, die nach wiederholtem Waschen mit kaltem Alkohol rein weiß wird

und sich als vollständig chlor- und stickstofffrei erweist. Aus Chloroform umkristallisiert, weist der Körper die oben angeführten Schmelzpunkte auf.

Cholesterinkohlensaures Cholesteryl ist enantiotrop kristallinisch-flüssig und zeigt in den betreffenden Phasen keine Oberflächenfarbe. Die Haltbarkeit der liquokristallinischen Schmelzen ist eine zu geringe, um sie auf den Charakter des Achsenkreuzes und auf die Art der Drehung hin näher untersuchen zu können.

Mikroskopische Untersuchung:

Die feste Phase geht beim Aufschmelzen in die schwach doppelbrechende, kristallinisch-flüssige Phase über, die erst bei sehr starkem Anheizen amorph schmilzt. Beim Erkalten kommt momentan die krist. Flüssigkeit wieder zum Vorschein. Sie zeigt zwischen gekreuzten Nikols keinerlei Färbung. In sie wächst bald die feste Phase in Blattform hinein.

Analyse:

1. 0,2678 g Substanz ergaben 0,8086 g CO_2 und 0,2798 g H_2O
2. 0,2353 g Substanz ergaben 0,7119 g CO_2 und 0,2454 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{55}H_{90}O_3$	I.	II.
C = 82,70 %	82,40 %	82,51 %
H = 11,28 %	11,71 %	11,69 %

2. Phenylessigsäurecholesterinester.

Diese Verbindung ist bereits von Stolzenberg[1] durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen Phenylacetylchlorid und Cholesterin dargestellt und näher untersucht worden. Aus Aceton kommt sie bei langsamer Kristallisation in langen, dünnen Nädelchen heraus. Nach meinen Untersuchungen ist aber dieser Körper nicht kristallinisch-flüssig, wie Stolzenberg angegeben hat. Auch liegt der Schmelzpunkt nicht bei 111° und 120°, sondern bei 118°.

[1] Diss. Halle 1911.

Diphenylessigsäurecholesterinester.

1 Mol. Diphenylacetylchlorid — nach Rack[1] aus Diphenylessigsäure mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellt — wird mit 1 Mol. Cholesterin zusammengeschmolzen und solange erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Die erstarrte Masse wird in heißem Benzol gelöst und nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit tritt Abscheidung eines weissen Körpers in kleinen Nädelchen ein. Dieser wird abfiltriert und zur vollständigen Reinigung mehrfach aus viel heißem Aceton umkristallisiert. Er wird so in kleinen wolligen Nadeln erhalten und ist nicht krist.-flüssig.

Smp.: 179°.

Analyse:

1. 0,2179 g Substanz ergaben 0,6766 g CO_2 und 0,1928 g H_2O
2. 0,1965 g Substanz ergaben 0,6103 g CO_2 und 0,1727 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{41}H_{56}O_2$	I.	II.
C = 84,82 %	84,69 %	84,71 %
H = 9,65 %	9,92 %	9,85 %

3. Cholesterinurethan.

In eine Lösung von 2 g Chlorkohlensaurem Cholesteryl in wasserfreiem Benzol (10 ccm) leitet man längere Zeit getrocknetes Ammoniakgas ein.

$$C_{27}H_{45}CO_2Cl + 2NH_3 = C_{27}H_{45}CO_2NH_2 + NH_4Cl.$$

Nach anfänglicher Trübung der Flüssigkeit gesteht dieselbe schließlich zu einer Gallerte, die, auf Ton gestrichen, einen rein weißen Körper in Nadelform hinterläßt. Zur Entfernung des gebildeten Ammoniumchlorids wird solange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine sichtbare Chlorreaktion mehr gibt. Das so gewonnene Produkt wird zur weiteren Reinigung mehrfach mit heißem Petroläther, in dem es fast unlöslich ist, digeriert und der bleibende Rück-

[1] Diss. Halle 1912.

stand wiederholt aus Aceton und Alkohol umkristallisiert. Der so in langen Nadeln gewonnene Körper erweist sich als vollständig chlorfrei und als stickstoffhaltig. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Smp.: 212°/213°.

Cholesterinurethan ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer löslich in Aethyl- und Methylalkohol. Es ist nicht kristallinisch-flüssig.

Dieser Körper wurde bereits vor kurzem von Windaus[1] durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen von 10 g Cholesterin mit 15 g Harnstoff auf 220° im Luftbade von Lothar Meyer dargestellt. Seine Angaben betreffs der Löslichkeit und des Schmelzpunktes stimmen mit den meinigen überein.

Analyse:

1. 0,1925 g Substanz ergaben 0,5520 g CO_2 und 0,1891 g H_2O
2. 0,1734 g Substanz ergaben 0,4968 g CO_2 und 0,1722 g H_2O
3. 0,2049 g Substanz ergaben 6,79 ccm trock. N bei 0° u. 760 mm

Berechnet:	Gefunden:		
für $C_{27}H_{45}CO_2NH_2$	I.	II.	III
C = 78,32 %	78,20 %	78,14 %	
H = 10,94 %	10,99 %	11,11 %	
N = 3,26 %			3,31 %

Cholesterinphenylurethan.

$C_{27}H_{45}CO_2Cl + 2C_6H_5NH_2 = C_{27}H_{45}OCONHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 . HCl$

Eine Benzollösung von 2 g Chlorkohlensauremcholesterinester wird mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin (10 ccm) versetzt. Nach längerem Schütteln scheidet sich ein Niederschlag ab, der sich als salzsaures Anilin erweist. Es wird nach einstündigem Stehen abfiltriert und die so gewonnene klare Lösung zum Verdunsten gebracht. Den aus schönen, säulenartigen Kristallen bestehenden Rückstand zieht man zur Reinigung mehrfach mit kaltem Alkohol aus und löst ihn schließlich in viel heißem

[1] Zentralblatt 1911. 1780.

Aceton. Bei langsamem Erkalten scheidet sich der Körper in schönen, dem monoklinen System angehörenden Kristallen aus. Aus heißem Alkohol wird er in weißen Nadeln erhalten. Er ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, Holzgeist und Petroläther.

Smp.: sint. 166°; 168°/169° klar.

Zu diesem Körper gelangte ich – unabhängig von Bloch[1] — noch auf einem zweiten Wege.

Da Phenylisocyanat ein Reagens auf alkoholische Hydroxylgruppen ist und das Cholesterin als sekundärer Alkohol solche enthält, so liegt es nahe, Phenylisocyanat auf Cholesterin einwirken zu lassen.

$$C_{27}H_{45}OH + CO:NC_6H_5 = C_{27}H_{45}OCONHC_6H_5$$

In einem trockenen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Reagensglase bringt man molekulare Mengen beider Körper zusammen. Schon in der Kälte tritt nach einiger Zeit Reaktion ein. Das Hinzutreten von Wasser wird vermieden, um eine Umwandlung des Phenylisocyanats in Diphenylharnstoff möglichst zu verhindern. Nach mehrstündigem Stehen wird die Masse zur Entfernung von etwa gebildetem Diphenylharnstoff in trockenem Aether gelöst. Ein eventueller Rückstand wird abfiltriert. Die erhaltene klare Lösung läßt man verdunsten und zieht die restierende Kristallmasse mehrfach mit kaltem Alkohol aus. Es hinterbleibt ein rein weißer Körper, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 168°/169° schmilzt. Zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen erweist er sich als monotrop kristallinisch-flüssig. Die betreffende Phase zeigt schwach blaue Oberflächenfarbe, gibt negatives Achsenkreuz und ist rechtsdrehend.

Aus den kalten Alkoholauszügen scheidet sich beim Verdunsten ein weißer bei 132° schmelzender Körper aus, der aber nicht liquokristallinisch ist und infolgedessen nicht näher untersucht wird. Geschmolzen erstarrt er alsbald zu einem

---

[1] Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 71—76. 20/1.

absolut klaren, durchsichtigen, optisch isotropen Lacke. Das Cholesterinphenylurethan läßt sich nur äußerst schwierig von diesem Nebenkörper trennen, der ihm dann mehr den Charakter eines kristallinischen Lackes verleiht. Aber gerade diese Mischung erweist sich als ein ganz vorzügliches Zusatzmittel, um die nur sehr wenig haltbaren, oberflächenfarbigen Phasen einiger Cholesterin-, Zimtsäure- und Hydrozimtsäurederivate nicht nur auf Tage, sondern sogar auf Wochen hinaus kristallinisch-flüssig zu halten, ohne ihre optischen Eigenschaften irgendwie zu beeinflussen.

Mikroskopische Untersuchung:

Die aus schönen stark doppelbrechenden Sphärokristallen bestehende feste Phase schmilzt beim Anheizen sofort amorph. Bald kommt beim Erkalten die kristallinische Flüssigkeit zum Vorschein. Sie ist schwach doppelbrechend und wird bei Druck teilweise aufgerichtet. War das Präparat nicht ganz aufgeschmolzen, so schießt vom Rande her die feste Phase in stark doppelbrechenden, strahligen Gebilden heran, während sich gleichzeitig wie bei einer ganz aufgeschmolzenen Schicht aus der Schmelze kleine Sphärokristalle abscheiden, die beim Erwärmen rasch wachsen. Beide Formen sind derselben festen Phase eigen, da die eine nicht in die andere übergeführt werden kann und sie beide gleich schmelzen.

III. Cholesterylphenylamin und Derivate.

Cholesterylphenylamin.

Dieser Körper wurde bereits von Walitzky[1] dargestellt nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{45}Cl + 2\,C_6H_5NH_2 = C_{27}H_{45}NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2\,.\,HCl$$

Da aber seine Angaben ziemlich kurz sind, so gebe ich im folgenden eine genauere Darstellungsweise dieser Verbindung und eine Beschreibung ihrer Eigenschaften wieder.

2 g Cholesterylchlorid werden zusammmen mit 30 ccm frisch destilliertem Anilin am Luftkühler zwei Stunden lang

[1] Ж. 10, 355.

zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzem Kochen tritt gänzliche Lösung und Dunkelfärbung ein. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, wobei die ganze Masse zu einer Gallerte gesteht. Auf Ton gestrichen hinterläßt diese einen rein weißen Körper, der, in viel heißem Alkohol gelöst, bei langsamer Kristallisation in kleinen, glänzenden, rechtwinkligen Täfelchen erhalten werden kann; Schmelzpunkt 187°. Er ist wenig löslich in Aether, leichter dagegen in Xylol und am leichtesten in Schwefelkohlenstoff. Der frisch dargestellte Körper löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, während ältere Präparate sich nur schwierig darin lösen. Ebenso verhält es sich mit seiner Löslichkeit in Salzsäure. Frische Produkte lösen sich in Suspension — d. h. aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt — in Salzsäure sehr leicht, ältere Produkte dagegen nur äußerst schlecht.

Nitrosocholesterinanilin.

Cholesterylphenylamin wird in Eisessigsuspension mit gasförmigem Stickstofftrioxyd behandelt. Unter Erwärmung tritt alsbald Lösung ein. Die Flüssigkeit ist anfänglich grünlich, späterhin bräunlich gefärbt. Nach längerem Einleiten des Gases wird die Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt. Es fällt eine voluminöse, hellgelb gefärbte Masse aus, die zunächst zum Trocknen auf Ton gestrichen wird. Zur Reinigung wird sie dann mit viel heißem Wasser gewaschen und schließlich in wenig Eisessig gelöst, woraus sie leider amorph herauskommt. Da die Verbindung die Liebermann'sche Nitrosoreaktion nicht ergibt, so ist sie nicht die gesuchte und wurde infolgedessen nicht näher untersucht.

Leicht gelangt man aber auf folgendem Wege zum Ziele: 2 g Cholesterylanilin werden in heißem Eisessig gelöst und darauf in kleinen Portionen mit festem Natriumnitrit im Ueberschuß versetzt, wodurch die Flüssigkeit intensiv gelb gefärbt wird. Auf tropfenweise Zugabe von Wasser scheidet sich ein voluminöser, weißer Körper in Form kleiner Nädelchen ab. Zur Reinigung wird er abfiltriert und mit viel heißem Wasser

gewaschen. Er löst sich leicht in Alkohol und kommt daraus beim Abkühlen in federförmigen kleinen Büscheln heraus, die später in einzelne Nädelchen zerfallen. Leicht und deutlich gibt er die Liebermann'sche Nitrosoreaktion. Nitrosocholesterinanilin ist nicht kristallinisch-flüssig.

Smp.: 144°/145°.

Zu diesem Versuche muß vollständig gereinigtes Cholesterylanilin benutzt werden, da der sonst entstehende Nitrosokörper gelblich gefärbt ist und niemals rein weiß erhalten werden kann.

Analyse:

1. 0,2068 g Substanz ergaben 0,6106 g CO_2 und 0,1908 g H_2O
2. 0,2143 g Substanz ergaben 0,6334 g CO_2 und 0,1992 g H_2O
3. 0,1888 g Substanz ergaben 11,20 ccm trock. N bei 0° u. 760 mm

Berechnet:	Gefunden:		
für $C_{33}H_{50}N_2O$	I.	II.	III.
C = 80,81 %	80,53 %	80,61 %	
H = 10,20 %	10,34 %	10,42 %	
N = 5,71 %			5,93 %

Cholesterinmonomethylanilin.

Dieser Körper wurde analog dem Cholesterinanilin aus Cholesterylchlorid und Monomethylanilin hergestellt:

$$C_{27}H_{45}Cl + 2\ NH{<}\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} = C_{27}H_{45}N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}{>}NH\,.\,HCl$$

Man erhitzt 1 g Cholesterylchlorid zusammen mit 7 ccm Monomethylanilin zwei Stunden lang am Luftkühler zum Sieden. Schon vor dem Erwärmen tritt hier vollständige Lösung und Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten, ohne daß irgend eine Abscheidung eines Körpers zu bemerken wäre. Erst durch längeres Einstellen in eine gut wirkende Kältemischung kann man hier die Bildung einer Gallerte bewirken. Diese hinterläßt auf Ton gestrichen einen rein weißen Körper, der aus heißem Alkohol unter starker Kühlung in feinen, kleinen Nädelchen zu erhalten ist. Er ist leicht löslich in Aceton, Eisessig,

Schwefelkohlenstoff und Xylol. Frisch dargestelltes Produkt löst sich in Suspension sehr leicht in Salzsäure, das ältere Präparat dagegen nur sehr schwierig.

Smp.: sint. 138°; 157° klar.

Cholesterinmonomethylanilin besitzt wahrscheinlich zwei feste Phasen und ist nicht kristallinisch-flüssig. Läßt man die Schmelze zwischen Deckglas und Objektträger ruhig erkalten, so kristallisiert der Körper in schönen Sphärokristallen. Wird das Präparat aber nur teilweise aufgeschmolzen, so kommt er in großen, rechtwinkligen Tafeln heraus.

Analyse:

1. 0,1577 g Substanz ergaben 0,4932 g CO_2 und 0,1593 g H_2O
2. 0,1959 g Substanz ergaben 0,6143 g CO_2 und 0,2015 g H_2O
3. 0,1995 g Substanz ergaben 6,47 ccm trock. N bei 0° u. 760 mm

Berechnet:	Gefunden:		
für $C_{34}H_{53}N$	I.	II.	III.
C = 85,89%	85,31%	85,52%	
H = 11,15%	11,30%	11,51%	
N = 2,94%			3,24%

Nitrosocholesterinmonomethylanilin.

Auch hier wurde zunächst versucht, durch Einleiten von gasförmigem Stickstofftrioxyd in eine Eisessiglösung von Cholesterinmonomethylanilin zu einem Nitrosoprodukt zu gelangen. Leider erweist sich dieser Weg hier ebenfalls als hinfällig. Man gelangt bei genau derselben Behandlung wie beim Cholesterylanilin auch hier zu einem amorphen gelben Körper, der die Liebermann'sche Nitrosoreaktion nicht ergibt.

Analog dem zweiten Verfahren zur Darstellung des Nitrosocholesterinanilins wird auch hier Cholesterinmonomethylanilin in Eisessig gelöst und mit festem Natriumnitrit im Ueberschuß versetzt. Die Lösung färbt sich hierdurch intensiv rot. Nach zweistündigem Stehen wird vom Bodensatze abfiltriert. Ein Versuch, den neu gebildeten Körper mit Wasser auszuspritzen, mißlingt. Um ihn zu gewinnen, läßt man die Eisessiglösung

wochenlang im Vakuumexikator über konz. Kalilauge stehen. Nach und nach scheidet sich ein fast ganz amorpher, schwach gelblicher Körper aus, der aus keinem Lösungsmittel einigermaßen kristallinisch zu erhalten ist. Er ist in Alkohol und Aceton löslich und zersetzt sich beim Erhitzen. Da er nie ganz rein und weiß erhalten werden konnte, so wurde von einer Analyse Abstand genommen; nicht kristallinisch-flüssig.

IV. Versuche mit Mischungen.

1. Versuche nicht kristallinisch-flüssige Substanzen durch Zumischung kristallinisch-flüssig zu machen.

Es wird hierbei allgemein folgendermaßen verfahren:

Der nicht kristallinisch-flüssige Körper wird auf einem Objektglase geschmolzen. In diese Schmelze trägt man geringe Mengen des Zusatzmittels ein und verreibt innig, so daß nach zweimaligem Aufschmelzen und Verrühren die Mischung als homogen angesehen werden kann. Um möglichst dünne Schichten zu erzielen, wird die zwischen Deckglas und Objektträger befindliche Schmelze zwischen Filtrierpapier gut ausgedrückt. Die Präparate müssen zur Untersuchung auf kristallinisch-flüssige Phasen stark unterkühlt werden.

Als Zusatzmittel werden die drei kristallinisch-flüssigen Substanzen Azoxyanisol, Azoxyphenetol und p-Cyanbenzalanisidin benutzt.

I. Cholesterylanilin.

a) Cholesterylanilin ist in Mischung mit wenig Azoxyanisol monotrop kristallinisch-flüssig. Auf Druck zeigt die betreffende Phase rötlichbraune Oberflächenfarbe. Sie ist von kurzer Dauer und gibt im konvergenten polarisierten Lichte die konzentrischen Ringe einer zirkularpolarisierenden Schicht. Das Präparat hat negativen Charakter der Doppelbrechung und ist rechtsdrehend, wie eine Untersuchung mit $^1/_4\,\lambda$ Glimmer leicht zeigt.

b) In Mischung mit Azoxyphenetol ist Cholesterylanilin enantiotrop kristallinisch-flüssig. Es sind hier sonst genau dieselben Erscheinungen zu beobachten wie im vorigen Falle, vielleicht nur noch ausgeprägter.

c) Eine homogene Schmelze von Cholesterylanilin und wenig p-Cyanbenzalanisidin erweist sich als monotrop krist.-flüssig. Die auf Druck aufleuchtende Phase ist am besten bei Betrachtung des Präparates im durchfallenden Lichte sichtbar.

II. Cholesterylmonomethylanilin.

a) Cholesterylmonomethylanilin ist in Mischung mit wenig Azoxyanisol sehr gut kristallinisch-flüssig. Die monotrope kristallinische Flüssigkeit zeigt intensiv grünlichblaue Oberflächenfarbe, gibt negatives blaues Achsenkreuz und ist rechtsdrehend.

b) In Mischung mit wenig Azoxyphenetol ist es ebenfalls monotrop kristallinisch-flüssig, aber nicht so gut wie bei a). Beim Unterkühlen kommt die kristallinische Schmelze blau schillernd zum Vorschein. Wegen allzu geringer Haltbarkeit konnte sie nicht näher untersucht werden.

c) Mit wenig p-Cyanbenzalanisidin homogen gemischt, erweist sich Cholesterylmonomethylanilin als monotrop krist.-flüssig. Die betreffende zirkularpolarisierende Phase zeigt auf Druck rötlichbraune Oberflächenfarbe, hat negativen Charakter und ist rechtsdrehend.

III. Nitrosocholesterinanilin.

a) In Mischung mit ziemlich viel Azoxyanisol ist es monotrop kristallinisch-flüssig. Die betreffende wenig haltbare Schmelze kommt oftmals nur bei starkem Unterkühlen und Anblasen des Präparates heraus, zeigt auf Druck schöne blaue Oberflächenfarbe und gibt im konvergenten polarisierten Lichte negatives Achsenbild. Der Drehungssinn ließ sich nicht feststellen.

b) Eine homogene Schmelze von Nitrosocholesterinanilin und viel Azoxyphenetol erweist sich als monotrop kristallinisch-

flüssig. Die wenig haltbare, kristallinische Schmelze zeigt bei Druck rote und blaue Oberflächenfarbe und gibt negatives Achsenkreuz. Der Drehungssinn läßt sich hier gleichfalls nicht ermitteln.

c) Mit sehr viel p-Cyanbenzalanisidin homogen gemischt, erweist sich Nitrosocholesterinanilin schwach monotrop krist.-flüssig. Die zirkularpolarisierende, rötlichblau schillernde liquokristallinische Schicht läßt sich wegen allzu geringer Haltbarkeit mikroskopisch nicht näher untersuchen.

IV. Cholesterinurethan.

a) In Mischung mit viel Azoxyanisol und viel p-Cyanbenzalanisidin erweist sich Cholesterinurethan schwach monotrop kristallinisch-flüssig. Die betreffenden bunt schillernden Phasen sind von sehr kurzer Dauer und infolgedessen einer Untersuchung kaum zugänglich.

b) Mit viel Azoxyphenetol homogen gemischt, zeigt Cholesterinurethan eine monotrope, wenig haltbare, kristallinisch-flüssige Phase, die blaue Oberflächenfarbe hat und negatives Achsenkreuz gibt.

V. Phenylessigsäurecholesterinester.

a) Er ist in homogener Mischung mit wenig Azoxyanisol monotrop kristallinisch-flüssig. Leicht tritt durch Unterkühlung die anfänglich milchigblau, nach dem Schieben aber intensiv blau gefärbte kristallinische Flüssigkeit zutage, die im konvergenten polarisierten Lichte negatives, blaues Achsenkreuz zeigt.

b) Der Ester gibt nur in Mischung mit viel Azoxyphenetol eine monotrope kristallinische Flüssigkeit. Die bei Druck schön rötlichbraun schillernde Phase läßt sich wegen allzu kleinen Existenzgebietes nicht näher untersuchen.

c) Phenylessigsäurecholesterinester ist in Mischung mit p-Cyanbenzalanisidin monotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinische, zirkularpolarisierende Schmelze ist bei Druck schwach rötlichbraun schillernd, hat negativen Charakter und ist rechtsdrehend.

VI. Diphenylessigsäurecholesterinester.

Dieser Ester ist in Mischung mit viel Azoxyanisol und Azoxyphenetol monotrop, auf Zusatz von viel p-Cyanbenzalanisidin enantiotrop kristallinisch-flüssig. Im durchfallenden Lichte zeigen die betreffenden Phasen Perlmutterglanz, der aber bei Druck verschwindet. Wegen allzu geringer Haltbarkeit der Schmelzen konnten mikroskopische Untersuchungen nicht angestellt werden.

VII. Cholesterinkohlensaures Menthyl.

Es ist auf Zusatz von viel Azoxyanisol oder Azoxyphenetol schwach enantiotrop, auf Zusatz von viel p-Cyanbenzalanisidin dagegen schwach monotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinischen Schmelzen zeigen Perlmutterglanz, der bei Druck verschwindet, sind sämtlich stark zirkularpolarisierend, haben negativen Charakter und sind rechtsdrehend.

VIII. Cholesterinsulfit.

Dieser Körper ist in Mischung mit sehr viel Azoxyanisol und Azoxyphenetol schwach monotrop kristallinisch-flüssig und zeigt in den betreffenden Phasen im durchfallenden Lichte ebenfalls Perlmutterglanz. Die kristallinischen Flüssigkeiten sind stark zirkularpolarisierend. Mit p-Cyanbenzalanisidin wurden bemerkenswerte Erfolge nicht erzielt.

Die angestellten Versuche zeigen also, daß die untersuchten nicht kristallinisch-flüssigen Cholesterinverbindungen sämtlich in Mischung mit Azoxyanisol, Azoxyphenetol und p-Cyanbenzalanisidin mehr oder minder ausgeprägte monotrope bezw. enantiotrope liquokristallinische Phasen aufweisen, die besonders bei Zusatz von p-Cyanbenzalanisidin oftmals sehr stark zirkularpolarisierend sind. Am leichtesten wird der Phenylessigsäurecholesterinester kristallinisch-flüssig, am schwierigsten dagegen der Diphenylessigsäurecholesterinester, das Cholesterinkohlensaure Menthyl und das Cholesterinsulfit.

Es soll jetzt noch gezeigt werden, wie groß die Zusatzmenge des Azoxyanisols sein muß, um bei dem nicht krist.-flüssigen Phenylessigsäurecholesterinester das erste Auftreten der liquokristallinischen Phase hervorzurufen. Man verfährt hierbei folgendermaßen:

Abgewogene Mengen beider Körper werden auf einem dünnwandigen Uhrglase gut vermengt, darauf auf einer dicken Asbestplatte über kleiner Flamme unter äußerster Vorsicht viermal zusammengeschmolzen und mit einer Präpariernadel jedesmal innig verrührt. Von dieser als homogen anzusehenden Mischung werden kleinste Mengen zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen und, um möglichst dünne Schichten zu erhalten, zwischen Filtrierpapier gut ausgewalzt.

I.

Eine homogene Schmelze von 0,10 g Phenylessigsäurecholesterinester und 0,03 g Azoxyanisol erweist sich schon bei geringer Unterkühlung durch ihre intensiv blaue Oberflächenfarbe als liquokristallinisch.

II.

0,10 g Phenylessigsäurecholesterinester, mit 0,026 g Azoxyanisol homogen verschmolzen, zeigen gleichfalls beim Unterkühlen eine milchigblau gefärbte, kristallinisch-flüssige Phase.

III.

In einer Mischung mit 0,025 g Azoxyanisol geben 0,10 g Phenylessigsäurecholesterinester allerdings mitunter erst nach mehrmaligem Aufschmelzen, starkem Unterkühlen und Anblasen des Präparates eine sehr wenig haltbare, schwach blau schillernde, liquokristallinische Phase.

IV.

Bei einer homogenen Schmelze von 0,10 g Phenylessigsäurecholesterinester und 0,024 g Azoxyanisol konnte trotz aller Bemühungen eine kristallinische Flüssigkeit nicht mehr beobachtet werden.

Um also den Phenylessigsäurecholesterinester kristallinisch-flüssig zu machen, müssen 0,10 g dieses Körpers zum mindesten mit 0,025 g Azoxyanisol homogen vermischt sein.

2. Ueber die sogenannte Diagonalfärbung.

Sollen durch Mischung von Cholesteryläthylcarbonat mit Cholesterin kristallinische Flüssigkeiten erzeugt werden, die im konvergenten polarisierten Lichte Diagonalfärbung zeigen, so stellt man von 1 g Cholesterin und 1 g Cholesterinäthylcarbonat durch mehrmaliges vorsichtiges Zusammenschmelzen und Verrühren eine homogene Mischung dar, die sich als enantiotrop kristallinisch-flüssig erweist. Nachdem das Gemisch beim Abkühlen harziger Natur geworden ist, wird geschoben. Es treten dabei vorübergehend rötlich und bläulich schillernde Stellen auf, die im konvergenten polarisierten Lichte einfaches blauschwarzes Achsenkreuz mit blauweißen Quadranten zeigen, umgeben von farbigen Ringen. Beim Anheizen kommt die kristallinisch-feste Phase zum Vorschein.

Von dieser Grundmischung werden mit Cholesterinäthylkarbonat noch folgende weitere Mischungen hergestellt:

I. Mischung.

Eine homogene Schmelze von 0,08 g der Grundmischung und 0,08 g Cholesterinäthylcarbonat erweist sich als enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinische Phase richtet sich teilweise allein, beim Schieben aber gänzlich auf und zeigt bei Druck leuchtende braunrote Farbtöne, die aber bald abblassen. Beim Verschieben des Deckglases nimmt das Präparat vorübergehend blaue Farbe an. Die beständige dunkelbraunrote Schicht zeigt im konvergenten polarisierten Lichte blaues, sehr schwach rötlich umrändertes Achsenkreuz mit geringer Diagonalfärbung. Das betreffende Diagonalquadrantenpaar hat schwach grünlichblaues Feld mit gelblichgrünem Rande, während das Gegenpaar weißes Feld mit gelblichem Saume aufweist. Senkrecht von

oben betrachtet, zeigt das Präparat schmutziggrüne Färbung, die bei einer Drehung in dieser Lage zum Beobachter hin von 0^0—45^0 in ein leuchtendes Rötlichbraun und weiterhin von 45^0—90^0 in ein schwaches Braunrot übergeht. Das Präparat ist nach sechzehnstündigem Liegen noch kristallinisch-flüssig. Die Intensität der roten Oberflächenfarbe hat allerdings stark nachgelassen. Bei einer Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskope ist nur noch das gewöhnliche Achsenkreuz sichtbar. Die frühere Diagonalfärbung ist eben noch an dem Intensitätsunterschiede der Farben der einzelnen Quadrantensaumringe erkennbar.

II. Mischung.

Hier werden 0,08 g der Grundmischung und 0,16 g Cholesterinäthylcarbonat homogen verschmolzen. Die Mischung ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Aus der amorphen Schmelze kommt beim Erkalten bald die kristallinische Flüssigkeit zum Vorschein, die sich teilweise allein aufrichtet. Sie wird sofort bei ihrem Entstehen, ehe sie harziger Natur wird, geschoben und weist dann im auffallenden Lichte schmutzig rubinrote Oberflächenfarbe auf. Bei einer Beobachtung im konvergenten polarisierten Lichte zeigt sie scharfes Achsenkreuz mit sehr gut ausgeprägter Diagonalfärbung. Das Achsenkreuz ist in der Mitte intensiv kupferrot, nach den Enden gelblichrot und weiterhin klar grün gefärbt. Das eine Diagonalquadrantenpaar weist intensiv blaues Feld mit schmutzig violettem Kerne auf und ist nach außen hin durch einen hell violettroten Saum abgeschlossen. Das Gegenpaar ist zart hellgrün und im Kerne schwach rosa gefärbt. Senkrecht von oben im reflektierten Lichte betrachtet, zeigt das Präparat schmutzig rubinrote Farbe, die bei einer Drehung um die Längsachse des Glases zum Beobachter hin bis 30^0 intensiver wird und weiterhin von 30^0—90^0 in gelblichrot, grünlichrot und schließlich in grünviolett übergeht. Nach siebzehnstündigem Liegen ist das Präparat noch kristallinisch-flüssig. Allerdings ist dann die Oberflächenfarbe stark abgeblaßt und infolgedessen auch die Diagonalfärbung bei weitem nicht mehr so ausgeprägt.

III. Mischung.

Eine homogene Schmelze von 0,08 g der Grundmischung und 0,24 g Cholesterinäthylkarbonat erweist sich als enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die liquokristallinische Schicht richtet sich von selbst auf. Sie ist im auffallenden Lichte anfänglich bläulich gefärbt, nimmt aber nach und nach grüne Oberflächenfarbe an und zeigt dann Diagonalfärbung und Pleochroismus von rotviolett zu weingelb. Beim Aufdrücken entstehen leuchtende ziegelrote Farbtöne, die sehr hübsche Diagonalfärbung geben. Im Inneren zeigt das Achsenkreuz ziegelrote Farbe, die nach den Enden zunächst gelblichrot und schließlich grünlichblau wird. Das eine Diagonalquadrantenpaar weist hell violettblaues Feld mit blauviolettem Kerne und bräunlichrosa gefärbtem Außensaume auf, während das Gegenpaar sehr schwach braunrotes Feld mit weißlichgrünem Kerne zeigt. Bei der Beobachtung im reflektierten Lichte senkrecht von oben weist das Präparat ziegelrote Oberflächenfarbe auf, die bei einer Drehung des Glases von 0^0—90^0 über gelbrot, grünlichrot in ein intensives violettrot übergeht. Nach fünfzehnstündigem Liegen blassen auch hier die Oberflächenfarben ab und geben dann nur noch sehr schwache Diagonalfärbung.

Es wurden zwar noch weitere Mischungen hergestellt, doch lohnt es sich nicht, deren nähere Untersuchung hier anzuführen. Da die Zusatzmenge des Cholesterins bei der ständig wachsenden Menge des Cholesterinäthylkarbonats immer die gleiche bleibt, so ist es natürlich, daß die Rotfärbung der einzelnen Schmelzen graduell immer schwächer wird und schließlich ganz und gar der blauen Oberflächenfarbe des reinen Aethylkarbonats Platz macht. Infolgedessen wird auch die Diagonalfärbung immer weniger ausgeprägt, bis sie schließlich ganz verschwindet. Die schönsten Diagonalfärbungen zeigen jedenfalls die Mischungen II und III. Sicherlich haben die Versuche zur Genüge dargetan, daß mit dem Erscheinen

ganz bestimmter roter und auch grüner Mischfarben das Auftreten mehr oder minder ausgeprägter Diagonalfärbung verknüpft ist.

3. Versuche, durch Zumischung kristallinisch-flüssige Substanzen einachsig aufzurichten.

Es soll gezeigt werden, daß sich die kristallinisch-flüssige Schmelze des reinen Azoxyanisols durch Zumischung kleiner Mengen bestimmter Körper einachsig aufrichten läßt.

Zu diesem Zwecke werden gewogene Mengen beider Substanzen auf einem Uhrglase gut vermischt und nach einem bereits früher erwähnten Verfahren homogen zusammengeschmolzen. Kleine Mengen dieser Schmelze bringt man zwischen Deckglas und Objektträger und drückt sie, um möglichst dünne Schichten zu erhalten, zwischen Filtrierpapier gut aus. Die so dargestellten Präparate werden im konvergenten polarisierten Lichte auf Achsenbilder hin näher untersucht.

I.

0,01 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester (Kasten'sches Präparat) vermögen in homogener Schmelze 1,5 g Azoxyanisol noch schwach einachsig aufzurichten, sodaß dieses dann unter dem Polarisationsmikroskope ein wenn auch sehr bewegliches und zum Teil verzerrtes Achsenbild gibt.

II.

Die Versuche, mit frisch dargestelltem Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester Azoxyanisol aufzurichten, blieben gänzlich erfolglos.

III.

Eine homogene Schmelze von 0,01 g Aethoxybenzoesäure und 1 g Azoxyanisol gibt in dünnster Schicht ein sehr bewegliches Achsenbild.

IV.

Um die Aufrichtungskraft der Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure zu bestimmen, werden folgende homogene Mischungen untersucht:

a.

0,01 g Säure und 1 g Azoxyanisol. Die homogene Schmelze gibt sehr scharfes Achsenbild.

b.

0,505 g von Misch. a und 1 g Azoxyanisol oder 0,005 g Säure und 1,50 g Azoxyanisol. Hier ist ebenfalls ein deutliches Achsenbild zu beobachten.

c.

0,7525 g von Mischung b und 1 g Azoxyanisol oder 0,0025 g Säure und 1,750 g Azoxyanisol. Die Schmelze gibt ein gutes Achsenbild.

d.

0,8763 g von Misch. c und 1 g Azoxyanisol oder 0,00125 g Säure und 1,8750 g Azoxyanisol. Die homogene Schmelze zeigt noch ziemlich scharfes Achsenbild.

e.

0,9381 g von Misch. d und 1 g Azoxyanisol oder 0,00062 g Säure und 1,9375 g Azoxyanisol. Auch hier treten noch bei dünnsten Schichten Achsenkreuze auf. Jedoch sind diese unscharf, sehr beweglich und liegen fast nie zentral.

f.

0,9691 g von Misch. e und 1 g Azoxyanisol oder 0,00031 g Säure und 1,9688 g Azoxyanisol. Hier ist auch in den dünnsten Schichten nicht die geringste Spur eines Achsenkreuzes mehr zu entdecken.

Mithin sind also 0,00062 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure eben noch imstande, 1,9375 g Azoxyanisol ein homogner Schmelze einachsig aufzurichten.

V.

Es soll die Aufrichtungskraft des mit Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure geimpften Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylesters (nicht aufrichtend) bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke mischt man 1 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester (nicht aufrichtend) mit 0,01 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure homogen und stellt hiermit folgende weitere Mischungen dar, enthaltend:

a.

0,01 g Grundmischung und 1 g Azoxyanisol. Diese homogene Schmelze, ungefähr 0,0001 g Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure enthaltend, zeigt in dünner Schicht sehr scharfes Achsenbild.

b.

0,01 g Grundmischung und 1,5 g Azoxyanisol. Die Schmelze gibt in dünnster Schicht ein verzerrtes Achsenbild.

c.

0,01 g Grundmischung und 2,0 g Azoxyanisol. Hier kann kein Achsenkreuz mehr beobachtet werden.

0,01 g des mit Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäure geimpften Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylesters vermögen in homogener Schmelze eben noch 1,5 g Azoxyanisol einachsig aufzurichten.

VI.

Zur Bestimmung der Aufrichtungskraft der Amino-α-methylzimtsäure werden folgende Mischungen dargestellt:

a.

0,01 g Säure und 1 g Azoxyanisol. Die homogene Schmelze beider Körper gibt in dünner Schicht ein sehr scharfes, wenig bewegliches Achsenkreuz.

b.

0,505 g von Misch. a und 0,5 g Azoxyanisol oder 0,005 g Säure und 1,0 g Azoxyanisol. Hier ist ebenfalls ein scharfes Achsenbild zu sehen.

c.

0,5025 g von Misch b und 0,5 g Azoxyanisol oder 0,0025 g Säure und 1 g Azoxyanisol. Das Achsenbild ist hier gleichfalls noch sehr deutlich.

d.

0,5012 g von Misch. c und 0,5 g Azoxyanisol oder 0,0012 g Säure und 1,0 g Azoxyanisol. Die Schmelze gibt ein deutliches, wenn auch bewegliches Achsenbild.

e.

0,5006 g von Misch. d und 0,5 g Azoxyanisol oder 0,0006 g Säure und 1,0 g Azoxyanisol. Hier ist noch ein ziemlich scharfes, allerdings sehr bewegliches Achsenkreuz zu sehen.

f.

0,5003 g von Misch. e und 0,5 g Azoxyanisol oder 0,0003 g Säure und 1,0 g Azoxyanisol. Es ist hier zuweilen ein äußerst bewegliches und fast ganz verzerrtes Achsenbild wahrzunehmen.

Mithin vermögen 0,0003 g Amino-α-methylzimtsäure in homogener Schmelze 1,0 g Azoxyanisol eben noch einachsig aufzurichten.

VII.

0,01 g α-Methylzimtsäure vermögen in homogener Schmelze 1 g Azoxyanisol nicht mehr einachsig aufzurichten, während größere Zusätze dies leicht zustande bringen.

VIII.

Eine homogene Schmelze von 0,01 g Anissäure und 1 g Azoxyanisol gibt in dünner Schicht ein sehr bewegliches und verzerrtes Achsenbild.

Das zu diesen Versuchen in großen Mengen gebrauchte Azoxyanisol wurde nach dem von Vorländer angegebenen. Verfahren[1] durch Reduktion von Nitroanisol mit Hilfe von Natriummethylatlösung dargestellt. Doch erwies es sich als notwendig, nach Anwendung des Schenk-Eichwald'schen Kristallisationsverfahrens noch sehr lange mit verd. Salzsäure nachzuwaschen, da man sonst oft sodahaltige Produkte erhielt Weiterhin zeigte es sich als unbedingt erforderlich, stets gänzlich acetonfreien und möglichst pyridinfreien Methylalkohol zu verwenden, da man sonst stark verharzte Produkte erhielt, die sich nur äußerst schwierig reinigen ließen.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. $40_{,2}$ 1423.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Halle ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Vorländer für die Anregung zu vorstehender Arbeit und für das stets hilfsbereite Interesse, was er derselben immer entgegengebracht, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Erich Däumer, ev.-luth., bin am 7. März 1887 zu Schönebecke i. Westf. geboren, als Sohn des verstorbenen Lehrers Wilh. Däumer und seiner Ehefrau Anna geb. Dowy. Ich besuchte das Realgymnasium zu Lüdenscheid i. Westf., das ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich widmete mich vom Sommer 1906 ab dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften an der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg. In meinen späteren Semestern wandte ich mich noch dem Spezialstudium der Chemie zu. Ostern 1910 legte ich das Verbandsexamen in Chemie ab. Am 22. Juli 1912 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Meine Lehrer waren:

Cantor, Dorn, Erdmann, Ebbinghaus †, Fries, Gutzmer, Haecker, Lüdecke†, Schmidt, Scupin, Tubandt, Uphues, Volhard †, Vorländer, Wüst, Wangerin.

Allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.